

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-043253

(43)Date of publication of application : 23.02.1993

(51)Int.Cl.

C01G 49/08

(21)Application number : 03-206027

(71)Applicant : KANTO DENKA KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 16.08.1991

(72)Inventor : KOMA YOSHISHIGE
YOSHIDA SEIICHI

(54) POLYHEDRAL MAGNETITE GRANULAR POWDER AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a polyhedral magnetite granular powder of specified shape having a narrow particle size distribution and excellent in dispersibility.

CONSTITUTION: The average particle diameter of this polyhedral magnetite granular powder is controlled to 0.1–1.5 μ m, the number of faces on the surface to almost 10 and the specific surface to 3–40m²/g. An aq. ferrous salt soln. is mixed with an aq. soln. contg. alkali metal hydroxide and carbonate to obtain a slurry, and an oxygen-contg. gas is blown into the slurry which is oxidized to produce the powder. In this case, the molar ratio of the ferrous salt to alkali metal hydroxide and carbonate is controlled to 1:0.4–1.2:0.8–1.6, and the oxidation reaction is conducted at 75–100° C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.02.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2690827

[Date of registration] 29.08.1997

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-43253

(43)公開日 平成5年(1993)2月23日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 1 G 49/08

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

A 9151-4G

審査請求 未請求 請求項の数2(全5頁)

(21)出願番号 特願平3-206027

(22)出願日 平成3年(1991)8月16日

(71)出願人 000157119

関東電化工業株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目2番1号

(72)発明者 駒 佳茂

群馬県渋川市金井425番地 関東電化工業
株式会社研究開発センター内

(72)発明者 吉田 精一

群馬県渋川市金井425番地 関東電化工業
株式会社研究開発センター内

(74)代理人 弁理士 羽鳥 修

(54)【発明の名称】 多面体状マグネタイト粒子粉末及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 粒度分布が狭く、一定の形状、特に多面体状を有する分散性の優れたマグネタイト粒子粉末及びその製造方法の提供。

【構成】 本発明の多面体状マグネタイト粒子粉末は、その平均粒径が0.1～1.5 μ mであり、表面の面数が少なくとも10であり、且つ比表面積が3～40m²/gであり、その製造方法は、第一鉄塩水溶液と、アルカリ金属水酸化物及びアルカリ金属炭酸塩を含む水溶液とを混合して得られた懸濁液に、酸素を含むガスを吹き込んで酸化するにあたり、

①第一鉄塩、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩のモル比を1:0.4～1.2:0.8～1.6とし、

②酸化反応温度を75～100℃とするものである。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒径が0.1～1.5 μm であり、表面の面数が少なくとも10であり、且つ比表面積が3～40 m^2/g である多面体状マグネタイト粒子粉末。

【請求項2】 第一鉄塩水溶液と、アルカリ金属水酸化物及びアルカリ金属炭酸塩を含む水溶液とを混合して得られた懸濁液に、酸素を含むガスを吹き込んで酸化するにあたり、

①第一鉄塩、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩のモル比を1:0.4～1.2:0.8～1.6とし、

②酸化反応温度を75～100 $^{\circ}\text{C}$ とすることを特徴とする多面体状マグネタイト粒子粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、多面体状マグネタイト粒子粉末及びその製造方法に係り、詳しくは、粒径が細かく且つ分散性に優れ、電子写真用磁性トナー、電磁波吸収材、防錆塗料材等に有用な多面体状マグネタイト粒子粉末及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来より、マグネタイト粒子粉末は、電子写真用のトナー、磁性トナー、黒色顔料、電磁波吸収材、防錆塗料材等に広く使用されて来ている。これら用途においては、樹脂等との混練り作業等の効率を上げるため及び黒色度を向上させるため等の理由から分散性に優れた物が要求される。

【0003】例えば、電子写真現像剤の分野においては、現像剤は二成分系現像剤と一成分系現像剤に大別することができるが、一成分系現像剤としてのトナー粒径は解像度を向上させるためには、その粒径を小さくさせる必要がある。従って、一成分系トナー中に用いられるマグネタイトとしては一定の形状で粒度分布が狭く、尚且つ分散性が良いことが要求される。

【0004】しかし、従来のマグネタイト粒子は立方状粒子または不定形粒子が多く、またその粒子粉末は一定形状の均一粒子群粉末でないことが実状である。不定形や立方状のマグネタイト粒子は二次凝集を起こしやすく、また、その粒子同士も揃っていない場合が多く、その粒子粉末は分散性が悪くなってしまう。このようにマグネタイト粒子粉末の分散性が悪くなると、磁性トナーを製造する場合に個々のトナーの磁性材料含有率が異なり、画像濃度や解像度を悪くしてしまう。

【0005】従って、本発明の目的は、粒度分布が狭く、一定の形状、特に多面体状を有する分散性の優れたマグネタイト粒子粉末及びその製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、平均粒径が

2

0.1～1.5 μm であり、表面の面数が少なくとも10であり、且つ比表面積が3～40 m^2/g である多面体状マグネタイト粒子粉末を提供することにより、上記目的を達成したものである。また、本発明は、上記の本発明の多面体状マグネタイト粒子粉末の製造方法として、第一鉄塩水溶液と、アルカリ金属水酸化物及びアルカリ金属炭酸塩を含む水溶液とを混合して得られた懸濁液に、酸素を含むガスを吹き込んで酸化するにあたり、

①第一鉄塩、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩のモル比を1:0.4～1.2:0.8～1.6とし、

②酸化反応温度を75～100 $^{\circ}\text{C}$ とすることを特徴とする多面体状マグネタイト粒子粉末の製造方法を提供するものである。

【0007】本発明の多面体状マグネタイト粒子粉末の平均粒径は、コールターカウンターで測定して、0.1～1.5 μm の範囲にある。また、多面体状マグネタイト粒子の表面の面数は、SEM写真で粒子を拡大して実測したもので、少なくとも10面以上である。また、本発明の製造方法において、第一鉄塩、アルカリ金属水酸化物、及びアルカリ金属炭酸塩としては、塩化第一鉄、苛性ソーダ及び炭酸ソーダ等を挙げることができるがこれについては後述する。また、酸素を含むガスとは空気であつてもよい。

【0008】

【作用】本発明者等は、鋭意研究した結果、上記マグネタイト粒子粉末の製造方法を見出したものであり、本発明の上記マグネタイト粒子粉末は、その粒径が多面体状であり球形に近くなっている。このため、マグネタイト粒子の平均粒径が比較的細かいにも拘らず、その粒子粉末には分散性がある。このような分散性は樹脂との混練り時にも十分発揮されることが期待され、該粒子粉末は電子写真用磁性トナー、電磁波吸収材及び防錆塗料材等の組成物中に添加することができる。

(実施の態様)以下、本発明の多面体状マグネタイト粒子粉末及びその製造方法について更に詳しく説明する。

【0009】本発明の多面体状マグネタイト粒子粉末は、球状に近く粒子の大きさも比較的揃っているために、各種樹脂との混練の際に分散性が良好で、たとえば磁性トナーとする場合、個々のトナー粒子中に均一に混合することができる利点がある。即ち、本発明のマグネタイト粒子の平均粒径は、0.1～1.5 μm の範囲であり、十分に細かい。このため、解像度の向上を目的とする一成分系トナー等の磁性材として好適な使用ができる。

【0010】一方、本発明のマグネタイト粒子は、その比表面積が3～40 m^2/g の範囲にあり、またその表面の面数が少なくとも10であり、その粒子が球状に近いものであるため、二次凝集が起こり難く分散性に優れているのである。次に、本発明の多面体状マグネタイト

(3)

3
粒子粉末の製造方法において、第一鉄塩としては、硫酸第一鉄、塩化第一鉄及びその他の第一鉄塩等が挙げられるが、ここでは塩化第一鉄が好ましい。

【0011】また、アルカリ金属水酸化物及びアルカリ金属炭酸塩としては、第Ia族のアルカリ金属及び第IIa族のアルカリ土類金属の水酸化アルカリ及びアルカリ炭酸塩が挙げられるが、苛性ソーダ及び炭酸ソーダが好ましい物として推奨される。第一鉄塩水溶液とアルカリ金属水酸化物及びアルカリ金属炭酸塩を含む水溶液との混合比は、これら水溶液中の第一鉄塩とアルカリ金属水酸化物及びアルカリ金属炭酸塩とのモル比によって決定される。使用する鉄塩の種類と、アルカリの種類と、モル比と、反応条件とによって、生成するマグネタイト粒子は、その形態が針状、板状、立方状等に変化するから、上記条件の決定は正確を期する。即ち、本発明においては、

①第一鉄塩、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩のモル比を1:0.4~1.2:0.8~1.6とし、

②酸化反応温度を75~100℃とすることが重要である。

【0012】上記条件をはずれると本発明の多面体状マグネタイト粒子粉末を十分に得ることが出来ない。また、アルカリ金属水酸化物及びアルカリ金属炭酸塩を含む水溶液を用いることも重要である。この水溶液に代えて、水酸化アルカリ水溶液を使用した場合は、針状粒子が生成しやすく、またアルカリ金属炭酸塩水溶液を使用した場合は、紡錘型又は板状粒子となる傾向が強くなる。

【0013】本発明者等は、これらの現象を把握し、鋭意検討の結果、上記条件を見出し、更に多面体状マグネタイト粒子粉末を製造するために以下の操作手順を見出したものである。即ち、アルカリ金属水酸化物及びアルカリ金属炭酸塩の量を適切にコントロールすることにより、微細な六角板状形態を作り出し、その後75~100℃の温度条件で、マグネタイト生成のための酸化を行い、多面体状マグネタイト粒子に成長させることができる。

【0014】また、上記製造の手順として第一鉄塩水溶液にアルカリ金属炭酸塩水溶液を添加し、しかる後、水酸化アルカリ水溶液を添加することが望ましい。さらに、酸素を含むガスとしては空気が好ましく、また反応時間は空気の吹き込み速度にもよるが、6~9時間程度をかけた方が粒径の揃ったマグネタイトを得る上で好ましい。

【0015】

【実施例】以下に、実施例及び比較例により、本発明をより具体的に説明する。

実施例1

容量15lの容器に窒素ガスを通気しながら、純水4l

4

を入れ、その中に3.33mol/lの塩化第一鉄水溶液1.15lを加え、次いで、2.0mol/lの炭酸ソーダ水溶液を2.85l添加し、30分間攪拌混合した後、2.0mol/lの苛性ソーダ水溶液を2l加えて全体を10lとした後、攪拌しながら90℃に昇温させ、1l/minの空気を8時間通気して生成物を濾過、分離し、乾燥した。得られた生成物は図1に示す通りである。図1は生成物の粒子構造を示す電子顕微鏡写真であり、図1に示す通り、得られた生成物は、平均粒径がコールターカウンターで測定した所0.2μmで、表面の面数が10以上の多面体状マグネタイト粒子であった。尚、表面の面数は以下の方法により測定した。即ち、図2に示す通りSEM写真でマグネタイト粒子を拡大し、粒子20個それぞれの面数を実測した（この時見える表面を数え、その裏側も同じと考えた）。また、得られたマグネタイト粒子の比表面積は30m²/gであった。

【0016】実施例2

容量15lの容器に窒素ガスを通気しながら、純水6lを入れ、その中に4.0mol/lの塩化第一鉄水溶液1.0lを加え、次いで、2.0mol/lの炭酸ソーダ水溶液を2.0l添加し、30分間攪拌混合した後、2.0mol/lの苛性ソーダ水溶液を2l加えて全体を11lとした後、攪拌しながら90℃に昇温させ、1l/minの空気を8時間通気して生成物を濾過、分離し、乾燥した。得られた生成物の電子顕微鏡写真を図3に示す。図3に示す通り、得られた生成物は、平均粒径が0.3μmで、表面の面数が10以上の多面体状マグネタイト粒子であった。尚、表面の面数は、実施例1と同様の方法で測定した。また、得られたマグネタイト粒子の比表面積は30m²/gであった。

【0017】実施例3

容量15lの容器に窒素ガスを通気しながら、純水5lを入れ、その中に3.33mol/lの塩化第一鉄水溶液1.15lを加え、次いで、2.0mol/lの炭酸ソーダ水溶液を2.85l添加し、30分間攪拌混合した後、2.0mol/lの苛性ソーダ水溶液を1l加えて全体を10lとした後、攪拌しながら90℃に昇温させ、1l/minの空気を8時間通気して生成物を濾過、分離し、乾燥した。得られた生成物の電子顕微鏡写真を図4に示す。図4に示す通り、得られた生成物は、平均粒径が0.25μmで、表面の面数が10以上の多面体状マグネタイト粒子であった。尚、表面の面数は実施例1と同様の方法で測定した。また、得られたマグネタイト粒子の比表面積は35m²/gであった。

【0018】比較例1

苛性ソーダ水溶液の添加を省略した以外は実施例1と同様にしてマグネタイトを製造した。得られたマグネタイトは、図5に示す通り、立方状、板状及び多面体状結晶の混合物であった。

比較例2

50

(4)

5

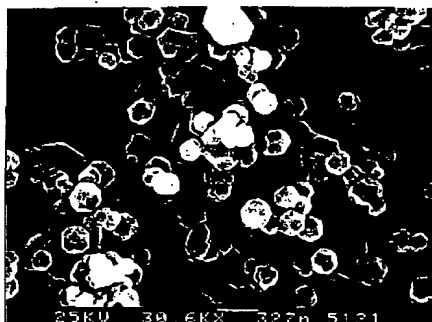
3. 0 mol / l の苛性ソーダ水溶液を用いた以外は実施例 1 と同様にしてマグネタイトを製造した。得られたマグネタイトは、図 6 に示す通り、不定形のマグネタイトであった。

【0019】

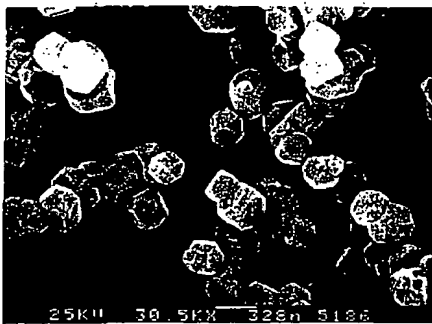
【発明の効果】本発明のマグネタイト粒子粉末は、粒度分布が狭く、一定の形状、特に多面体状を有する分散性の優れたもので、電子写真用トナー材、電磁波吸収材、防錆塗料材等に有用なものである。また、本発明のマグネタイト粒子粉末の製造方法によれば、上記の本発明の

【図面の簡単な説明】

【図 1】



【図 3】



6

【図 1】実施例 1 で得られた多面体状マグネタイト粒子の粒子構造を示す電子顕微鏡写真である。

【図 2】実施例 1 で得られた多面体状マグネタイト粒子の粒子構造を拡大して示す SEM 写真である。

【図 3】実施例 2 で得られた多面体状マグネタイト粒子の粒子構造を示す電子顕微鏡写真である。

【図 4】実施例 3 で得られた多面体状マグネタイト粒子の粒子構造を示す電子顕微鏡写真である。

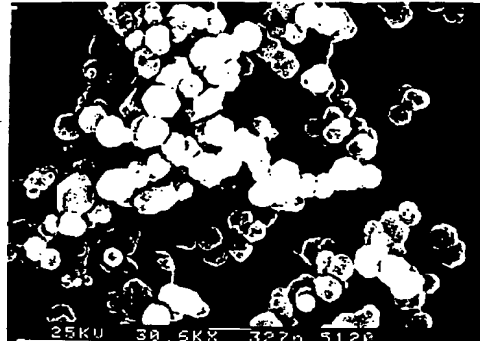
【図 5】比較例 1 で得られたマグネタイト粒子の粒子構造を示す電子顕微鏡写真である。

【図 6】比較例 2 で得られたマグネタイト粒子の粒子構造を示す電子顕微鏡写真である。

【図 2】



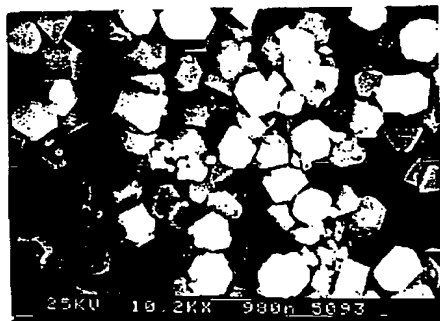
【図 4】



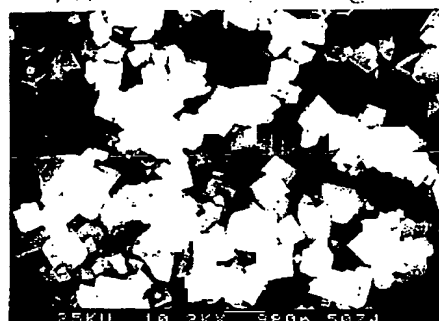
BEST AVAILABLE COPY

(5)

【図5】



【図6】



BEST AVAILABLE COPY